

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-169819  
(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl. B41M 5/26  
G11B 7/24

(21)Application number : 03-207133 (71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD  
(22)Date of filing : 25.07.1991 (72)Inventor : TAMURA NORIHITO  
OTA NORIO  
YOSHIHIRO MASASHI  
YUSA ATSUSHI  
KAMEZAKI HISAMITSU

(30)Priority

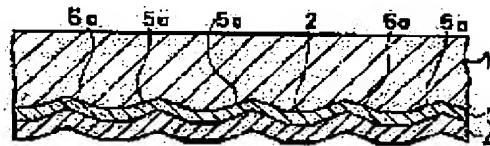
Priority number : 02234373	Priority date : 06.09.1990	Priority country : JP
02298803	06.11.1990	JP
02298804	06.11.1990	JP
02298805	06.11.1990	JP
03 78792	11.04.1991	JP
03113707	19.04.1991	JP
03188239	03.07.1991	JP

**(54) OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM; DATA RECORDING AND REPRODUCING METHOD AND DATA RECORDING APPARATUS**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a write-once optical recording medium suitable for recording a signal reproducible by a CD player or a VD player and having excellent environmental resistance and high reliability.

**CONSTITUTION:** A recording layer 3 having an alloy part based on at least one kind of an element selected from a group consisting of Au, Ag, Al and Cu at a part at least in the surface direction thereof is provided to the signal surface 2 of a substrate 1 directly or through a thermal deformation layer composed of a substance having heat resistance lower than that of the substrate. Pulse like light energy is allowed to scan along a recording track and thermal deformation such as the change of atomic arrangement, a melt mixing phenomenon, deformation or the generation of cavities is generated in the recording layer at the part scanned by high level light energy accompanied or not accompanied by the deformation of the substrate or thermal deformation layer to write once data.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-169819

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl.\*

B 41 M 5/26

G 11 B 7/24

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

B 7215-5D

A 7215-5D

8305-2H

B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数26(全 24 頁)

(21)出願番号

特願平3-207133

(22)出願日

平成3年(1991)7月25日

(31)優先権主張番号 特願平2-234373

(32)優先日 平2(1990)9月6日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平2-298803

(32)優先日 平2(1990)11月6日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平2-298804

(32)優先日 平2(1990)11月6日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 田村 礼仁

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 太田 嘉雄

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 吉弘 昌史

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74)代理人 弁理士 武 順次郎

最終頁に続く

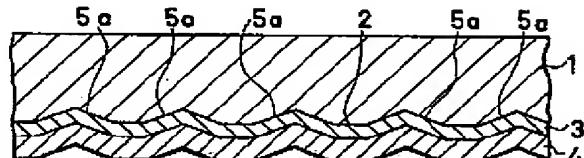
(54)【発明の名称】 光情報記録媒体及び情報の記録再生方法並びに情報記録装置

(57)【要約】

【目的】 CDプレーヤまたはVDプレーヤで再生が可能な信号を記録するのに好適な耐環境性に優れた信頼性の高い追記型の光情報記録媒体を提供する。

【構成】 基板1の信号面2に、直接または基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、少なくとも膜面方向の一部に[Au, Ag, Al, Cu]元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする合金部を有する記録層3を設ける。記録トラックに沿ってパルス状の光エネルギーを走査し、高レベルの光エネルギーが走査された部分に、基板または熱変形層の変形を伴って、または基板または熱変形層の変形を伴わずに、記録層の一部に原子配列の変化、溶融混合現象、変形、空洞の発生などの熱的変形を生じさせ、情報の追記を行う。

【図1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の信号面に、少なくとも記録層を含む1層または多層の薄膜を担持してなる光情報記録媒体において、上記基板の信号面に、直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、少なくとも膜面方向の一部に〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする合金部を有する記録層を設けたことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 請求項1記載において、上記記録層が、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とする均一組成の合金にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項3】 請求項1記載において、上記記録層が、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とする合金製であつて、組成が膜厚方向に変化している材料にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項4】 請求項1記載において、上記記録層が、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜と、〔Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜とによって構成される2層以上の積層体にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項5】 請求項1記載において、上記記録層が、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素、もしくは〔B, C, P〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含む材料にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項6】 請求項1記載において、上記記録層が、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とし、〔N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素、もしくは〔B, C, P〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含む材料にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項7】 請求項5または6記載において、上記記録層が、均一組成の材料にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項8】 請求項5または6記載において、上記記録層が、膜厚方向に組成が変化している材料にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項9】 請求項5または6記載において、上記記録層が、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜と、〔Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜とによって構成される2層以上の積層体からなり、該積層体の少なくとも1層に、〔N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素、もしくは〔B, C, P〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を含む材料にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項10】 請求項1記載において、上記記録層が、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含む材料にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項11】 請求項1記載において、上記記録層が、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とし、〔Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を含む材料にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項12】 請求項10または11記載において、上記記録層が、膜厚方向に均一組成の材料にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項13】 請求項10または11記載において、上記記録層が、膜厚方向に組成が変化している材料にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項14】 請求項10または11記載において、上記記録層が、〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜と、〔Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜とによって形成される2層以上の積層体からなり、上記記録層の少なくとも1層に、〔Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含む材料

にて形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 15】 請求項 1～14 記載のいずれかにおいて、上記基板の信号面にプリフォーマットされた記録トラックに沿ってパルス状の光エネルギーを走査したとき、高レベルの光エネルギーが走査された上記基板の信号面または上記熱変形層の上記記録層と接する面の形状が変形すると共に、該変形部に接する記録層の少なくとも一部に原子配列の変化を生じ、高レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率が低レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率と異なることにより情報の追記が行なわれることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 16】 請求項 1～14 記載のいずれかにおいて、上記基板の信号面にプリフォーマットされた記録トラックに沿ってパルス状の光エネルギーを走査したとき、高レベルの光エネルギーが走査された上記基板の信号面または上記熱変形層の上記記録層と接する面の形状が変形すると共に、該変形部に接する記録層の少なくとも一部に溶融混合現象または拡散を生じ、高レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率が低レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率と異なることにより情報の追記が行なわれることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 17】 請求項 1～14 記載のいずれかにおいて、上記基板の信号面にプリフォーマットされた記録トラックに沿ってパルス状の光エネルギーを走査したとき、高レベルの光エネルギーが走査された上記基板の信号面または上記熱変形層の上記記録層と接する面の形状が変形すると共に、該変形部に接する記録層の少なくとも一部にも変形を生じ、高レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率が低レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率と異なることにより情報の追記が行なわれることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 18】 請求項 1～14 記載のいずれかにおいて、上記基板の信号面にプリフォーマットされた記録トラックに沿ってパルス状の光エネルギーを走査したとき、高レベルの光エネルギーが走査された上記基板の信号面または上記熱変形層の上記記録層と接する面の形状が変形すると共に、該変形部に接する上記基板もしくは上記熱変形層中、基板もしくは熱変形層と記録層との間、記録層中のうちの少なくとも 1 カ所に空洞が形成され、高レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率が低レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率と異なることにより情報の追記が行なわれることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 19】 請求項 1～14 記載のいずれかにおいて、上記基板の信号面にプリフォーマットされた記録トラックに沿ってパルス状の光エネルギーを走査したとき、基板の変形を伴わずに、高レベルの光エネルギーが走査された部分の基板と記録層との間、記録層中のうちの少なくとも 1 カ所に空洞が形成され、高レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率が低レベルの光エネルギーが照

射された部分の反射率と異なることにより情報の追記が行なわれることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 20】 請求項 1～14 記載のいずれかにおいて、上記記録層として、融点が 1000°C 以下、熱伝導率が 50W/m·K 以下、光吸収率が 15% 以上という 3 つの条件のうちの少なくとも 1 つの条件を満たすものを設けたことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 21】 請求項 1～14 記載のいずれかにおいて、上記基板側から見て上記記録層の背面側に、当該記録層よりも再生用光に対する反射率が高い反射層を積層したことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 22】 請求項 1～14 記載のいずれかにおいて、上記基板側から見て上記記録層の背面側に、無機材料からなる中間層と、上記記録層よりも再生用光に対する反射率が高い反射層とを順次積層したことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 23】 請求項 1～14 記載のいずれかにおいて、上記基板または熱変形層を、熱分解温度が 800°C 以下の物質にて形成したことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 24】 請求項 1～14 記載のいずれかにおいて、上記基板または熱変形層と上記記録層との界面に、有機色素層を設けたことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 25】 基板の信号面に、直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、少なくとも膜面方向の一部に、[Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素を主成分とする合金部を有する記録層が形成された光情報記録媒体に、パルス状に強度変調された記録用光エネルギーを走査し、その光エネルギーを上記記録層にて熱エネルギーに変換し、その熱エネルギーによって高レベルの光エネルギーが走査された上記基板の信号面または上記熱変形層の上記記録層と接する面の形状を変形させると共に、該変形部に接する記録層の少なくとも一部に原子配列の変化、溶融混合現象、変形、空洞の生成などの熱的変形を生じさせ、高レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率を低レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率と異ならすことによって情報の記録を行ない、また、記録トラックに沿って低レベルかつ一定強度の光エネルギーを走査し、上記記録層の熱的変形および上記基板または熱変形層の変形に伴う反射率の変化を光学的に読み出すことによって情報の再生を行うことを特徴とする情報の記録再生方法。

【請求項 26】 光情報記録媒体を着脱自在に装着してこれを駆動する媒体駆動部と、上記光情報記録媒体にプリフォーマットされた記録トラックに沿ってパルス状に強度変調された光エネルギーを走査する光ヘッドとを備えた情報記録装置において、上記媒体駆動部に、基板の信号面に直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、少なくとも膜面方向の一部に

[Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする合金部を有する記録層が形成された光情報記録媒体を装着し、上記光ヘッドから照射される高レベルの光エネルギー強度を、上記基板の信号面または上記熱変形層の上記記録層と接する面の形状を変形させると共に、該変形部に接する記録層の少なくとも一部にも原子配列の変化、溶融混合現象、変形、空洞の生成などの熱的変形を生じさせて得る強度に調整し、上記光ヘッドから照射される低レベルの光エネルギー強度を、上記基板および記録層に何らの熱的変形をも生じさせない強度に調整したことを特徴とする情報記録装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、パルス状に強度変調されたレーザ光や電子線等の光エネルギーを照射することによって、例えば映像や音声などのアナログ信号をFM変調した信号や、電子計算機のデータ、それにファクシミリ信号やデジタルオーディオ信号などのデジタル情報をリアルタイムで記録することが可能な光情報記録媒体、およびそれを用いた情報の記録再生方法、さらには上記の光情報記録媒体に情報を記録する情報記録装置に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】コンパクトディスク(CD)プレーヤーやビデオディスク(VD)プレーヤーの普及に伴い、ユーザが自由にデジタルオーディオ信号またはデジタルビデオ信号を追記可能で、CDプレーヤーまたはVDプレーヤーにかけて信号を再生することができる光情報記録媒体が注目されている。

【0003】従来より、基板上にヒートモード記録材料よりなる薄膜(記録層)を担持し、記録層の光熱作用によって情報の追記を可能にした光情報記録媒体は種々あり、代表的なものとしては、Te, Biなどを主成分とした金属層やシアニンなどの色素層からなる記録薄膜を変形、昇華、蒸発などさせて記録するもの、Te-Ge系、As-Te-Ge系、Te-O系などの相転移(相変化ともいう)を利用したもの、フォトダークニングなど原子配列の変化を利用して記録するものなどを挙げることができる。また、Au, Agなどを含む合金製記録層については、実開昭54-111106号公報、特開昭62-183042号公報などに記述がある。

【0004】さらに、近年、CDの普及に伴って、高い反射率を有し、かつ情報の再生に関してはCDフォーマットに準拠する出力信号が得られる書き込み可能な光情報記録媒体、いわゆる追記型CDの開発が盛んに行なわれている。従来より提案されている追記型CDは、例えば特開平2-168446号公報に記載されているように、透明基板の信号面に有機色素層と金属反射層と保護層である紫外線硬化樹脂層とを順次積層してなるもので

あって、有機色素層にレーザ光を吸収させて熱に変換し、その熱によって有機色素層を構成する有機色素自身を変質させてその光学的特性を変化させると共に、該部の下地である透明基板の一部を変形させて情報を記録することを特徴としている。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、CDプレーヤーやVDプレーヤーで信号を再生させるためには、反射率や信号変調度などについて、各プレーヤーが要求する条件を満たす光情報記録媒体を用いる必要がある。例えばCDプレーヤーについていえば、反射率(光情報記録媒体への入射光量に対するディテクタへの戻り光量の比)が70%以上、11T信号記録時の信号変調度が60%以上、3T信号記録時の信号変調度が30%~70%、などの条件を満たさなくてはならない。

【0006】しかるに、上記した従来の記録可能な光情報記録媒体に使用される記録材料のうちTe, Te-Ge系、シアニンなどは、高い記録感度を得るために、記録用光が効率よく吸収されるように反射率が低く設定されており、CDプレーヤーやVDプレーヤーでの情報の再生が不可能である。また、光情報記録媒体を従来のCDと同様に単板構造に形成すると、特に耐環境性に優れることができ要求されるが、従来の追記型の記録材料はいずれも耐環境性に難点があり、この点からも追記型CDあるいは追記型VDとして用いることは不適である。

【0007】また、Au, Agなどを含む合金製記録材料は、その熱的な蒸発除去あるいは変形を利用して孔または凹部を形成するもの(実開昭54-111106号公報など)であるか、記録層の可逆的な原子配列変化のみを利用したもの(特開昭62-183042号公報など)であり、高い反射率と大きい信号変調度の両者を同時に獲得することが困難である。

【0008】また、有機色素層を用いた追記型CDには以下のような問題点がある。すなわち有機色素は一般に太陽光によって劣化し、光学特性が経時に変化する。特に、水分が介在した場合には上記光学特性に変化が顕著になり、短期間のうちに光学的情報記録媒体としての機能を喪失する。上記した従来の追記型CDは、有機色素層の光学的特性の変化と透明基板の変形とによって情報を記録しているので、有機色素が劣化すると、経時に情報が透明基板の変形のみによって記録されるようになり、CD規格である30%以上の信号変調度を維持できなくなる。

【0009】本発明は、上記した従来技術の不備を解決するためになされたものであって、CDプレーヤーやもしくはVDプレーヤーで再生可能な信号を記録するに好適な光情報記録媒体、およびこの光情報記録媒体を用いた情報の記録再生方法、さらにはこの光情報記録媒体に情報を記録するに好適な情報記録装置を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の目的を達成するため、基板の信号面に、少なくとも記録層を含む1層または多層の薄膜を担持してなる光情報記録媒体において、上記基板の信号面に、直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、少なくとも膜面方向の一部に〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする合金部を有する記録層を設けた。すなわち、基板の信号面が比較的耐熱性の低いプラスチック材料によって形成される場合には、上記記録層は基板の信号面に直接形成され、基板の信号面がガラスなどのセラミック材料や比較的耐熱性の高いプラスチック材料によって形成される場合には、上記記録層は基板の信号面に形成された熱変形層上に積層される。上記基板または熱変形層は、熱分解温度が800°C以下の物質にて形成されることが好ましい。

【0011】記録層材料の具体例としては、(1) [Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とする均一組成の合金、(2) [Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とする合金であって、組成が膜厚方向に変化している材料、(3) [Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜とによって構成される2層以上の積層体にて形成されるもの、(4) [Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、[N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素、もしくは〔B, C, P〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含むもの、(5) [Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とし、[N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素もしくは〔B, C, P〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含むもの、(6) (4)、(5)の材料であって、均一な組成を有するもの、(7) (4)、(5)の材料であって、膜厚方向に組成が変化しているもの、(8) [Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜と、

i, Zn] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜とによって構成される2層以上の積層体からなり、該積層体の少なくとも1層に、〔N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素、もしくは〔B, C, P〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を含むもの、(9) [Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、[Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含むもの、(10) [Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とし、[Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素を含むもの、(11) (9)、(10)の材料であって、膜厚方向に均一な組成を有するもの、(12) (9)、(10)の材料であって、膜厚方向に組成が変化しているもの、(13) [Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする薄膜とによって形成される2層以上の積層体からなり、上記記録層の少なくとも1層に、[Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含むもの、(14) (1)～(13)の材料であって、融点が1000°C以下、熱伝導率が50W/m・K以下、光吸収率が15%以上という3つの条件のうちの少なくとも1つの条件、より好ましくは上記3条件を全て満たすもの、を挙げることができる。

【0012】情報の記録方式で分類するならば、基板の信号面にプリフォーマットされた記録トラックに沿ってパルス状の光エネルギーを走査したとき、高レベルの光エネルギーが走査された上記基板の信号面または上記熱変形層の上記記録層と接する面の形状が変形すると共に、(1) 該変形部に接する記録層の少なくとも一部に、原子配列の変化を生じるもの、(2) 該変形部に接する記録層の少なくとも一部に、溶融混合現象または拡散を生じるもの、(3) 該変形部に接する記録層の少なくとも一部にも変形を生じるもの、(4) 該変形部に接する上記基板もしくは上記熱変形層中、基板もしくは熱変形層と記録層との間、記録層中のうちの少なくとも1ヶ所に空洞が形成されるもの、を用いることができる。また、基板の変

形を伴わずに、高レベルの光エネルギーが走査された部分の基板と記録層との間、記録層中のうちの少なくとも1ヵ所に空洞が形成されて、情報の記録が行なわれるものも用いることができる。

【0013】なお、多重干渉効果によって高い反射率を得るため、基板側から見て記録層の背面側に、当該記録層よりも再生用光に対する反射率が高い反射層を積層することもできる。この反射率の高い反射層材料としては、Au、Alなども有効である。また、より高い多重干渉効果を得るとともに、熱の拡散を防いで記録感度を高めるため、基板側から見て記録層の背面側に、無機材料からなる中間層と、上記記録層よりも再生用光に対する反射率が高い反射層とを順次積層することもできる。さらに、光エネルギーの吸収率を高めて高い記録感度及び記録変調度を得るために、基板または熱変形層と記録層との界面に、有機色素層を設けることもできる。

【0014】情報の記録再生方法については、基板の信号面に、直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、少なくとも膜面方向の一部に、[Au, Ag, Al, Cu]元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする合金部を有する記録層が形成された光情報記録媒体に、パルス状に強度変調された記録用光エネルギーを走査し、その光エネルギーを上記記録層にて熱エネルギーに変換し、その熱エネルギーによって高レベルの光エネルギーが走査された上記基板の信号面または上記熱変形層の上記記録層と接する面の形状を変形させると共に、該変形部に接する記録層の少なくとも一部に原子配列の変化、溶融混合現象、変形、空洞の生成などの熱的変形を生じさせ、高レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率を低レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率と異ならせることによって情報の記録を行ない、また、記録トラックに沿って低レベルかつ一定強度の光エネルギーを走査し、上記記録層の熱的変形および上記基板または熱変形層の変形に伴う反射率の変化を光学的に読み出すことによって情報の再生を行うといった方法をとる。

【0015】さらに、情報記録装置については、光情報記録媒体を着脱自在に装着してこれを駆動する媒体駆動部と、上記光情報記録媒体にプリフォーマットされた記録トラックに沿ってパルス状に強度変調された光エネルギーを走査する光ヘッドとを備えた情報記録装置において、上記媒体駆動部に、基板の信号面に直接または上記基板よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層を介して、少なくとも膜面方向の一部に[Au, Ag, Al, Cu]元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする合金部を有する記録層が形成された光情報記録媒体を装着し、上記光ヘッドから照射される高レベルの光エネルギー強度を、上記基板の信号面または上記熱変形層の上記記録層と接する面の形状を変形させると共に、該変形部に接する記録層の少なくとも一部にも原子

配列の変化、溶融混合現象、変形、空洞の生成などの熱的変形を生じさせ得る強度に調整し、上記光ヘッドから照射される低レベルの光エネルギー強度を、上記基板および記録層に何らの熱的変形をも生じさせない強度に調整するという構成にした。

#### 【0016】

【作用】少なくとも膜面方向の一部に[Au, Ag, Al, Cu]元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする合金部を有する記録層は、記録層を構成する成分元素の種類、添加率、それに膜構造を適宜調整することによって、ミラー部すなわち案内溝などのプリフォーマットパターンが形成されていない平坦部における反射率を70%以上にすることができる。またこれと共に、光の吸収率を15%以上という高率にすることができる、レーザ光などの光エネルギーを照射したときに高熱を発して、基板の信号面または熱変形層の記録層と接する面の形状を変形させると共に、該変形部に接する記録層の少なくとも一部にも変形を生じさせることができる。

【0017】したがって、基板の信号面にプリフォーマットされた光ヘッドの案内溝上に所定強度の光エネルギーを照射すると、その熱によって案内溝が変形して平坦な形状になると共に、該変形部に接する記録層の少なくとも一部も案内溝の変形にともなって変形する。案内溝にそって低強度の再生用光エネルギーを照射すると、案内溝および記録層が変形していない部分においては、案内溝によって生じる光の回折や干渉等によって反射率(ディテクタへの戻り量)が低下するが、案内溝及び記録層が変形して平坦な形状になった部分においては、回折光の減少や干渉効果の低下等により、70%以上の反射率を得ることができる。しかも、案内溝の断面形状、深さ、幅を適当に形成することによって、11T信号記録時の信号変調度を60%以上に、3T信号記録時の信号変調度を30%~70%にすることができる。よって、情報の記録と、CDプレーヤやVDプレーヤによる情報の再生とが可能になる。

【0018】また、基板の信号面にプリフォーマットされた案内溝の間のミラー部に所定強度の光エネルギーを照射しても、その熱によって基板または熱変形層に変形を生じさせると共に、該変形部に接する記録層の少なくとも一部を変形させることができる。ミラー部に沿って低強度の再生用光エネルギーを照射すると、上記のように70%以上の反射率が得られるが、光エネルギーを照射することによってミラー部および記録層が変形した部分においては、変形部で生じる光の回折や干渉等により、反射率が70%以下に低下する。しかも、基板または熱変形層の熱分解温度や光エネルギーの強度等を調整し、適度の大きさの変形部が形成されるようにすることによって、11T信号記録時の信号変調度を60%以上に、3T信号記録時の信号変調度を30%~70%にすることができる。

きる。よってこの場合にも、情報の記録とCDプレーヤやVDプレーヤによる情報の再生が可能になる。

【0019】なお、信号変調度の大小に最も影響を及ぼすのは、案内溝の変形とそれに伴う記録層の変形の程度であるが、光エネルギーの照射部が高温に加熱され、また急冷されることから、記録層自身に原子配列の変化、溶融混合現象、変形、空洞の生成などの熱的変形を生じて記録層の反射率が変化し、信号変調度の大小に影響を及ぼす場合もありうる。したがって、案内溝に沿って光エネルギーを走査するタイプの光情報記録媒体においては、高レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率が非照射部の反射率よりも高くなるように、またミラー部に沿って光エネルギーを走査するタイプの光情報記録媒体においては、高レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率が非照射部の反射率よりも低くなるように記録層の組成等を調整することによって、より大きな信号変調度を得ることも期待できる。上記の原子配列変化は、結晶状態と非晶質状態の間の変化のほか、結晶粒径や結晶形の変化なども考えられる。また、記録層を2層以上の積層体によって形成する場合には、それぞれの層間での原子の移動や拡散も考えられる。

#### 【0020】

##### 【実施例】

〈第1実施例〉まず、本発明に係る光情報記録媒体の第1実施例を、図1～図4によって説明する。図1は本例に係る光情報記録媒体の要部断面図、図2は平面図、図3は案内溝の形状を例示する断面図、図4は案内溝の溝深さと溝幅と信号変調度との関係を示すグラフ図である。

【0021】図1に示すように、本例の光情報記録媒体は、基板1の信号面2に直接合金製の記録層3を形成し、該記録層3の表面（基板1側から見て記録層3の背面側）に保護層4を積層したことを特徴とする。

【0022】基板1は、例えばポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルペンテン、ポリオレフィン、エポキシなどの透明なプラスチック材料やガラスなどの透明セラミック材料をもって、中心部にセンターピン1aを有する所望直径の円板形に形成される。この基板1の信号面2には、光ビームスポットを案内するための案内溝5aやヘッダー信号などを表すプリピット列5bが微細な凹凸状にプリフォーマットされる。上記案内溝5aは、図2に示すように、基板1と同心の渦巻状もしくは同心円状に形成され、上記プリピット列5bはこの案内溝5a上に重ねて形成される。上記案内溝5の断面形状は、図3(a)に示すようにV字形に形成することもできるし、図3(b)に示すようにU字形に形成することもできる。なお、案内溝5aおよびプリピット列5bなどのプリフォーマットパターンの形成方法については、公知に属する事項でありかつ本発明の要旨とは直接関係がないので、説明を省略する。案内溝5の深さ

dおよび幅sは、図4に示すように信号変調度の大小に密接に関係する。上記したようにCDプレーヤで信号の再生を行うためには、11T信号記録時の信号変調度が60%以上で、3T信号記録時の信号変調度が30%～70%の範囲になくてはならないから、図4より、CDプレーヤに適用される情報記録媒体の案内溝5の深さdは、再生用レーザ光の波長をλ、基板1の屈折率をnとしたとき、 $\lambda/8n \sim \lambda/3n$ に形成されなくてはならない。また同図より、案内溝5の幅sは0.2μm～1.2μmに形成されなくてはならない。なお、案内溝5の深さdおよび幅sを上記の値に形成すると、レーザビームスポットを案内溝5に沿ってトラッキングするに充分なトラッキング変調度を得ることができ、レーザビームスポットの脱輪といった問題を生じることがない。

【0023】記録層3は、[Au, Ag, Al, Cu]元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とする合金にて形成される。記録層材料の具体例としては、(1) [Au, Ag, Al, Cu]元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn]元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とする均一組成の合金、(2) [Au, Ag, Al, Cu]元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn]元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とする合金であって、組成が膜厚方向に変化している材料、(3) [Au, Ag, Al, Cu]元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、[N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe]元素群から選択された少なくとも1種類の元素、もしくは[B, C, P]元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含む均一組成の合金、(4) [Au, Ag, Al, Cu]元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、[N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe]元素群から選択された少なくとも1種類の元素、もしくは[B, C, P]元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含む合金であって、組成が膜厚方向に変化している材料、(5) [Au, Ag, Al, Cu]元素群から選択された少なくとも1種類の元素と[Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn]元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とし、[N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe]元素群から選択された少なくとも1種類の元素もしくは[B, C, P]元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含むもの、(6) [Au, Ag, Al, Cu]元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn]元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを主成分とし、[N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe]元素群から選択された少なくとも1種類の元素もしくは

〔B, C, P〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含む合金であって、組成が膜厚方向に変化している材料、(7) 〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含む均一組成の材料、

(8) 〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素とを含む材料であって、組成が膜厚方向に変化している材料、(9) 〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とし、〔Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を含む均一組成の材料、(10) 〔Au, Ag, Al, Cu〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素と、〔Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を主成分とし、〔Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt〕元素群から選択された少なくとも1種類の元素を含む材料であって組成が膜厚方向に変化している材料、(11) (1)～(10)の材料であって、融点が1000℃以下、熱伝導率が50W/m·K以下、光吸収率が15%以上という3つの条件のうちの少なくとも1つの条件、より好ましくは上記3条件を全て満たすもの、を挙げることができる。

【0024】また、情報の記録方式で分類するならば、基板1の信号面2にプリフォーマットされた案内溝5aに沿ってパルス状の光エネルギーを走査したとき、高レベルの光エネルギーが走査された上記基板1の信号面2が変形すると共に、(1) 該変形部に接する記録層3の少なくとも一部に原子配列の変化を生じ、高レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率が低レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率と異なることにより情報の追記が行なわれるもの、(2) 該変形部に接する記録層3の少なくとも一部に溶融混合現象または拡散を生じ、高レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率が低レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率と異なることにより情報の追記が行なわれるもの、(3) 該変形部に接する記録層3の少なくとも一部にも変形を生じ、高レベルの

光エネルギーが走査された部分の反射率が低レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率と異なることにより情報の追記が行なわれるもの、(4) 該変形部に接する上記基板1中、基板1と記録層3との間、記録層3中のうちの少なくとも1カ所に空洞が形成され、高レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率が低レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率と異なることにより情報の追記が行なわれるもの、を用いることができる。さらには、基板1の信号面2にプリフォーマットされた案内溝5aに沿ってパルス状の光エネルギーを走査したとき、上記基板1の変形を伴わずに、基板1と記録層3との間、記録層3中のうちの少なくとも1カ所に空洞が形成され、高レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率が低レベルの光エネルギーが照射された部分の反射率と異なることにより情報の追記が行なわれるもの等、を用いることができる。

【0025】もちろん上記記録層材料には、添加元素として、例えばTe, Se, S, Hg, As, Po, ハロゲン元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、アクチニド元素、ランタニド元素などのうちの少なくとも1元素を含んでも良い。また、各元素群から2元素以上を選択して加えることもでき、この場合には、選択された元素中の1つを主成分元素と、他を添加元素と考えることができる。

【0026】〔N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe〕元素群から選択される元素、および〔B, C, P〕元素群から選択される元素は、結晶粒径を微小化する効果や、非晶質状態の安定性を増す効果をもつ。〔Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt〕元素群から選択される元素は、半導体レーザ光の吸収を容易にして記録感度を高める効果や、熱伝導率を低減させて記録感度を高める効果をもつ。〔Te, Se, S〕元素群から選択される元素は、非晶質状態の安定性を増し、かつ耐酸化性を向上させる効果をもつ。ハロゲン元素、アルカリ金属元素は、結晶化速度を向上させ、かつ非晶質状態の安定性を増す効果をもつ。また、希土類元素などは、結晶化温度を高めるなどの役割を果させ得る。

【0027】上記〔N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe〕元素群から選択された元素を含む記録層は、反応性スパッタリングなど容易な方法で成膜できるという点で好ましい。これらのうちN, O, Hなどは、N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>を含む混合ガス（例えばAr-N<sub>2</sub>混合ガス）雰囲気中でスパッタすることにより、記録層中に含有させるのが好ましい。〔B, C, P〕元素群から選択された元素、及び〔Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt〕元素群から選択された元素を含む記録層は、

広い組成範囲で組成が制御しやすいという点で好ましい。ただし、[B, C, P] 元素群から選択される元素は、膜中に多く含まれると反射率が低下する。[Te, Se, S] 元素群から選択された少なくとも1つの元素を添加すると、記録層の耐酸化性が著しく向上する。ただし、Te, Seは毒性が強いので、取扱いには注意を要する。

【0028】上記記録材料のうち、より好ましいものは、[Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素を含み、融点が900°C以下、熱伝導率が35W/m·K以下、光吸収率が15%以上の各条件をすべて満たす合金材料である。特に、[Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも1種類の元素を含み、融点が850°C以下、熱伝導率が25W/m·K以下、光吸収率が20%以上の各条件をすべて満たす合金材料が好ましい。

【0029】[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn] のうちでは、毒性が低いという点で [Ge, Si, Sn, Ga, In, Zn] が好ましく、また、低融点の合金となりやすいという点で [Ge, Si, Sn] がより好ましい。一方、[Au, Ag, Al, Cu] のうちでは、反射率が高く、耐食性に優れるという点で Au が好ましい。Ag, Cu は反射率が高く、安価であるという点で好ましい。Al は耐食性に優れ、かつ安価であるという点で好ましい。

【0030】[N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe] のうちでは、非晶質状態を安定化させる効果や、結晶粒径を微細化する効果が大きいという点で、[N, O, H] が好ましい。これら3元素のうちでは、膜の形成がより容易であるという点で、N がより好ましい。

[Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt] のうちでは、[Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Nb, Mo, Ta, W] が好ましい。

【0031】特に好ましい元素の組合せは、SnとAuである。このうち、膜厚方向の平均組成が下記の一般式にて表されるものが最も好ましい。

【0032】Au, Sn, MA, MB, MC, MD, ME。ただし、MAは[N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe] 元素群から選択された少なくともいずれか1つの元素、MBは[B, C, P] 元素群から選択された少なくともいずれか1つの元素、MCは[Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt] 元素群から選択された少なくともいずれか1つの元素、MDは[Te, Se, S] 元素群から選択された少なくともいずれか1つの元素、MEはAu, Sn, MA, MB, MC, MDで表される元素以外の元素である。上記MEで表される元素と

しては、例えば As, Po, Hg, ハロゲン元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、アクチニド元素、ランタニド元素などの各元素を挙げることができる。また、MA, MB, MC, MDで表わされる元素のうち、各群の元素が既に使われている場合には、ME群の元素と考えることができる。

【0033】上記の一般式における添字 x, y, a, b, c, d, e は各成分の含有率を示し、下記の範囲に設定することができる。ただし、単位は原子%である。

10 【0034】 $10 \leq x \leq 95$

$5 \leq y \leq 90$   
 $0 \leq a \leq 30$   
 $0 \leq b \leq 30$   
 $0 \leq c \leq 30$   
 $0 \leq d \leq 30$   
 $0 \leq e \leq 30$

なお、各成分の含有率を下記の範囲に設定すると、より好ましい結果を得ることができる。

10 【0035】 $20 \leq x \leq 90$

$10 \leq y \leq 80$   
 $0 \leq a \leq 20$   
 $0 \leq b \leq 20$   
 $0 \leq c \leq 20$   
 $0 \leq d \leq 20$   
 $0 \leq e \leq 20$

さらに、各成分の含有率を下記の範囲に設定すると、特に好ましい結果を得ることができる。

20 【0036】 $30 \leq x \leq 88$

$12 \leq y \leq 70$   
 $0 \leq a \leq 15$   
 $0 \leq b \leq 15$   
 $0 \leq c \leq 15$   
 $0 \leq d \leq 15$   
 $0 \leq e \leq 15$

上記の各組成において、 $e = 0$  であれば成膜が容易である。

【0037】ただし、基板または熱変形層と記録層との間に有機色素層を設けた場合は、有機色素層による光吸収のために反射率がやや低下するので、Snの含有率を20原子%以下とするか、記録層を介して基板と反対側にAu, Alなどの反射層を設けるのが好ましい。

【0038】また、記録層3内における各成分の分布は、均一であっても良いし、膜厚方向に濃度勾配を有していても良い。例えば、Se, Sについて、記録層3の表層部により多く分布させた方が耐酸化性に優れるという点で好ましい。

【0039】保護層4は、例えばAIN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiN, SiO<sub>2</sub>などの無機材料、または光硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などの有機材料をもって形成される。有機物としては、例えばポリエチレン、ポリスチレン、ポリ

4 フッ化エチレン(テフロン)、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ホットメルト接着剤、紫外線硬化樹脂、パラフィンなどが用いられる。これらのうち、紫外線硬化樹脂などは耐摺動性に優れるという点で好ましい。熱可塑性樹脂は、案内溝の変形およびそれに伴う記録層の変形を容易にするという点で好ましい。熱可塑性樹脂、パラフィンは案内溝 5 a の変形及びそれに伴う記録層 3 の変形を容易にするという点で好ましい。さらに、パラフィンは、分子量を選ぶことによって融点を選択できるので、熱設計が容易である。しかし、パラフィン単独では保護効果が弱いので、この上に紫外線硬化性樹脂膜などを積層することが好ましい。また、気孔率の大きな有機材料を用いると、記録感度が向上する効果がある。保護層 4 は、上記無機材料および有機材料を用いて、異なる 2 層以上に形成することもできる。例えば、記録層 3 上にまずホットメルト接着剤などの熱可塑性樹脂膜を形成し、次いで、AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiN, SiO<sub>2</sub>などの無機材料、または紫外線硬化性樹脂などの光硬化性樹脂を形成すると、信号変調度が大きく、記録感度が良好になり、かつ耐摺動性に優れた媒体を得られる。

【0040】上記記録層 3 および保護層 4 は、例えば真空蒸着、ガス中蒸着、スパッタリング、イオンビーム蒸着、イオンプレーティング、電子ビーム蒸着、射出成形、キャスティング、回転塗布、プラズマ重合など、公知に属する任意の成膜方法から選択された適宜の方法を用いて形成することができる。記録層など無機材料からなる層は、すべてスパッタリングにより形成するのが最も好ましい。また、保護層 4 に有機材料を用いる場合には、その材料に応じて、回転塗布やロールコータによる成膜法が適用される。

【0041】(第2実施例) 本発明に係る光情報記録媒体の第2実施例を、図5によって説明する。図5は本例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。本例の光情報記録媒体は、第1実施例における記録層 3 を、それぞれ組成が異なる複数の薄膜の積層体にて形成したことを持つ。なお、図5の例では、基板 1 の信号面 2 に、第1の薄膜 3 a と第2の薄膜 3 b との積層体からなる記録層 3 が設けられているが、記録層 3 の膜構成が 2 層に限定されるものではなく、2 層以上任意の数の薄膜を積層して記録層 3 を形成することもできる。記録層 3 の具体例としては、(1) [Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素を主成分とする薄膜と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素を主成分とする薄膜とによって構成される 2 層以上の積層体からなり、該積層体の少なくとも 1 層に、[N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素、もしくは [B, C, P] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素を含むもの、(3) [Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素を主成分とする薄膜と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素を主成分とする薄膜とによって構成される 2 層以上の積層体からなり、該積層体の少なくとも 1 層に、[Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素を含むもの、(4) 上記(1)～(3)の材料であって、融点が 1000°C 以下、熱伝導率が 5.0 W/m·K 以下、光吸収率が 15% 以上といいう 3 つの条件のうちの少なくとも 1 つの条件、より好ましくは上記 3 条件を全て満たすもの、を挙げることができる。情報の記録方式で分類するならば、上記第1実施例のものと同様に、基板の信号面にプリフォーマットされた記録トラックに沿ってパルス状の光エネルギーを走査したとき、高レベルの光エネルギーが走査された上記基板の信号面または上記熱変形層の上記記録層と接する面の形状が変形すると共に、(1) 該変形部に接する記録層の少なくとも一部に、原子配列の変化を生じるもの、(2) 該変形部に接する記録層の少なくとも一部に、溶融混合現象または拡散を生じるもの、(3) 該変形部に接する記録層の少なくとも一部にも変形を生じるもの、(4) 該変形部に接する上記基板もしくは上記熱変形層中、基板もしくは熱変形層と記録層との間、記録層中のうちの少なくとも 1 カ所に空洞が形成されるもの、を用いることができる。その他、記録層 3 以外の部分については、上記第1実施例と同じであるので、重複を避けるため、説明を省略する。

[Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素を主成分とする薄膜とによって構成される 2 層以上の積層体からなり、該積層体の少なくとも 1 層に、[N, O, H, He, Ne, Ar, Kr, Xe] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素、もしくは [B, C, P] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素を含むもの、(3) [Au, Ag, Al, Cu] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素を主成分とする薄膜と、[Ge, Si, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Sb, Bi, Zn] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素を主成分とする薄膜とによって構成される 2 層以上の積層体からなり、該積層体の少なくとも 1 層に、[Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt] 元素群から選択された少なくとも 1 種類の元素を含むもの、(4) 上記(1)～(3)の材料であって、融点が 1000°C 以下、熱伝導率が 5.0 W/m·K 以下、光吸収率が 15% 以上といいう 3 つの条件のうちの少なくとも 1 つの条件、より好ましくは上記 3 条件を全て満たすもの、を挙げができる。情報の記録方式で分類するならば、上記第1実施例のものと同様に、基板の信号面にプリフォーマットされた記録トラックに沿ってパルス状の光エネルギーを走査したとき、高レベルの光エネルギーが走査された上記基板の信号面または上記熱変形層の上記記録層と接する面の形状が変形すると共に、(1) 該変形部に接する記録層の少なくとも一部に、原子配列の変化を生じるもの、(2) 該変形部に接する記録層の少なくとも一部に、溶融混合現象または拡散を生じるもの、(3) 該変形部に接する記録層の少なくとも一部にも変形を生じるもの、(4) 該変形部に接する上記基板もしくは上記熱変形層中、基板もしくは熱変形層と記録層との間、記録層中のうちの少なくとも 1 カ所に空洞が形成されるもの、を用いることができる。その他、記録層 3 以外の部分については、上記第1実施例と同じであるので、重複を避けるため、説明を省略する。

【0042】(第3実施例) 本発明に係る光情報記録媒体の第3実施例を、図6によって説明する。図6は本例に係る光情報記録媒体の要部断面図であって、前出の図1と対応する部分に同一の符号が表示されている。図6に示すように、本例の光情報記録媒体は、基板 1 と記録層 3 との界面に、基板 1 よりも耐熱性の低い物質からなる熱変形層 1 1 を設けたことを特徴とする。熱変形層 1 1 を形成する物質としては、熱可塑性樹脂が特に好適である。本例の光情報記録媒体は、基板 1 として、案内溝 2 a などのプリフォーマットパターンが直接カッティングされた高耐熱性基板、例えばガラス基板や熱硬化性樹脂などを用いた場合に特に効果があるが、低耐熱性の熱可塑性樹脂基板やガラス板あるいは熱硬化性樹脂板など

の片面に光硬化性樹脂からなるレプリカ層が形成された基板を用いることができる。なお、図6においては、記録層3が単層にて表されているが、第2実施例の光情報記録媒体のように、複数の薄膜の積層体から記録層3を形成することもできる。その他については、上記第1、第2実施例と同じであり、重複を避けるため、説明を省略する。

**【0043】(第4実施例)** 本発明に係る光情報記録媒体の第4実施例を、図7によって説明する。図7は本例に係る光情報記録媒体の要部断面図であって、前出の図1と対応する部分に同一の符号が表示されている。図7に示すように、本例の光情報記録媒体は、基板1と記録層3との界面に、有機色素層12を設けたことを特徴とする。有機色素層12を形成する有機色素材料としては、例えばポリメチレン系色素、アントラキノン系色素、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素、ピリリウム系色素、アズレン系色素、含金属アゾ染料等の難水溶性の有機色素材料を用いることができる。有機色素層12は、上記有機色素群から選択された1または2種類以上の混合体の溶媒溶液を上記透明基板1の信号面2にスピンドルコートすることによって形成できる。なお、図7においては、有機色素層12が基板1上に直接形成されているが、第3実施例の光情報記録媒体のように基板1の信号面2に熱変形層11を設け、この熱変形層11上に有機色素層12を積層することもできる。また、図7においても記録層3が単層にて表されているが、第2実施例の光情報記録媒体のように、複数の薄膜の積層体から記録層3を形成することもできる。その他については、上記第1、第2、第3実施例と同じであるので、重複を避けるため、説明を省略する。

**【0044】(第5実施例)** 本発明に係る光情報記録媒体の第5実施例を、図8によって説明する。図8は本例に係る光情報記録媒体の要部断面図であって、前出の図1と対応する部分に同一の符号が表示されている。図8に示すように、本例の光情報記録媒体は、記録層3と保護層4との界面に、反射層13が設けられている。反射層13を形成する物質としては、Au、Ag、Alなどの金属材料が特に好適である。なお、図8においても記録層3が単層にて表されているが、第2実施例の光情報記録媒体のように、複数の薄膜の積層体から記録層3を形成することもできる。また図8においては記録層3が基板1上に直接形成されているが、第3実施例の光情報記録媒体のように基板1の信号面2に熱変形層11を設け、この熱変形層11上に記録層3を積層することもできるし、また第4実施例の光情報記録媒体のように基板1の信号面2に熱変形層11および／または有機色素層12を設け、これらの薄膜上に記録層3を積層することもできる。その他については、上記第1～第4実施例と同じであるので、重複を避けるため説明を省略する。

**【0045】(第6実施例)** 本発明に係る光情報記録媒体の第6実施例を、図9によって説明する。図9は本例に係る光情報記録媒体の要部断面図であって、前出の図1と対応する部分に同一の符号が表示されている。図9に示すように、本例の光情報記録媒体は、基板1側から見て記録層3の背面側に、中間層14と反射層13とを順次積層したことを特徴とする。中間層14の例を挙げると、Ce, La, Si, In, Al, Ge, Pb, Sn, Bi, Te, Ta, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Wよりなる群より選ばれた少なくとも1元素の酸化物、Cd, Zn, Ga, In, Sb, Ge, Sn, Pb, Biよりなる群より選ばれた少なくとも1元素の硫化物またはセレン化物、Mg, Ce, Caなどの弗化物、Si, Al, Ta, Bなどの窒化物、B, Siなどの炭化物、Tiなどのホウ化物、ホウ素、炭素となるものであって、例えば主成分がCeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, GeO<sub>3</sub>, PbO, SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, WO<sub>2</sub>, CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, GeS, GeSe, GeSe<sub>2</sub>, SnS, SnS<sub>2</sub>, SnSe, SnSe<sub>2</sub>, PbS, PbSe, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, CeF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, TaN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, BN, Si, TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C, SiC, B, Cのうちの一者に近い組成を持ったもの、およびこれらの混合物である。これらのうち、硫化物では、ZnSに近いものが、屈折率が適當な大きさで膜が安定である点で好ましい。窒化物では、表面反射率があまり高くなく、膜が安定かつ強固である点で、TaN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN(窒化アルミニウム)、またはAlSiN<sub>3</sub>に近い組成のものが好ましい。酸化物では、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>に近い組成のものが好ましい。Siの水素を含む非晶質も好ましい。反射層13を形成する物質としては、上記第5実施例と同様に、Au, Ag, Alなどの金属材料が用いられる。なお、図9においても記録層3が単層にて表されているが、第2実施例の光情報記録媒体のように、複数の薄膜の積層体から記録層3を形成することもできる。また図9においては記録層3が基板1上に直接形成されているが、第3実施例の光情報記録媒体のように基板1の信号面2に熱変形層11を設け、この熱変形層11上に記録層3を積層することもできるし、また第4実施例の光情報記録媒体のように基板1の信号面2に熱変形層11および／または有機色素層12を設け、これらの薄膜上に記録層3を積層することもできる。その他については、上記第1～第4実施例と同じであるので、重複を避けるため説明を省略する。

【0046】以下、情報記録装置と、上記情報記録媒体における情報の記録原理と、CDプレーヤやVDプレーヤにおける再生原理について説明する。

【0047】図10は、本発明に係る光情報記録装置の説明図であって、上記各実施例に係る光情報記録媒体21のいずれかを着脱自在に装着して回転駆動するスピンドルモータ22と、情報記録媒体21の基板1と対向に配置された対物レンズ23と、レーザ光源24と、レーザ駆動回路25と、信号源26と、信号源26から入力された信号を加工して情報記録媒体21に記録すべき信号を生成する記録信号発生回路27とを備えている。

【0048】媒体駆動部22、対物レンズ23、レーザ光源24は、公知に属する追記形の光情報記録媒体駆動装置に搭載されるものと同じものを用いることができる。

【0049】信号源26としては、CDプレーヤ、レコードプレーヤ、オーディオテープデッキ、ラジオ、VDプレーヤ、ビデオテープデッキ、テレビジョンなどを用いることができる。これらの信号源26は、本発明の情報記録装置自体に搭載することもできるし、外部の機器を接続することもできる。

【0050】記録信号発生回路27は、信号源26から入力されたアナログ信号をデジタル信号に変換すると共に、このデジタル信号(図11(a))をCDやVDで採用されている変調方式(例えば、CDではE FM変調)で信号変調して、CDプレーヤやVDプレーヤから読み出される信号強度に対応する強度のパルス状の記録信号(図11(b))を出力する。

【0051】レーザ駆動回路25は、図11(c)に示すように、記録信号の高レベルの信号に対応して高レベルのレーザビームを光情報記録媒体21に照射し、また記録信号の低レベルの信号に対応して低レベルのレーザビームを光情報記録媒体21に照射するようにレーザ光源24を駆動し、レーザビーム29を強度変調する。

【0052】ここで、上記低レベルのレーザビームの強度は、当該レベルのレーザビームが走査された部分の光情報記録媒体21の反射率が変化しないような値に調整される。これに対して、上記高レベルのレーザビームの強度は、光情報記録媒体21に設けられた記録層3の種類に応じて、以下のように調整される。すなわち、

①基板1の信号面2または熱変形層6の記録層3と接する面の形状を変形すると共に、該変形部に接する記録層3の少なくとも一部に原子配列の変化を生じて情報の追記を行なう光情報記録媒体については、基板1または熱変形層6それに記録層3にかかる熱的変形を生じさせ得る強度に調整される。

【0053】②基板1の信号面2または熱変形層6の記録層3と接する面の形状を変形すると共に、該変形部に接する記録層の少なくとも一部に溶融混合現象または拡散を生じて情報の追記を行なう光情報記録媒体について

は、基板1または熱変形層6それに記録層3にかかる熱的変形を生じさせ得る強度に調整される。

【0054】③基板1の信号面2または熱変形層6の記録層3と接する面の形状を変形すると共に、該変形部に接する記録層の少なくとも一部にも変形を生じて情報の追記を行なう光情報記録媒体については、基板1または熱変形層6それに記録層3にかかる熱的変形を生じさせ得る強度に調整される。

【0055】④基板1の信号面2または熱変形層6の記録層3と接する面の形状を変形すると共に、該変形部に接するト記基板もしくは上記熱変形層中、基板もしくは熱変形層と記録層との間、記録層中のうちの少なくとも1ヶ所に空洞が形成されて情報の追記を行なう光情報記録媒体については、基板1または熱変形層6それに記録層3にかかる熱的変形を生じさせ得る強度に調整される。

【0056】⑤基板1の変形を伴わずに、基板と記録層との間、記録層中のうちの少なくとも1ヶ所に空洞が形成されて情報の追記を行なう光情報記録媒体については、記録層3にかかる熱的変形を生じさせ得る強度に調整される。

【0057】次に、上記装置を用いた光情報記録媒体の記録原理とCDプレーヤ等における方法の再生原理を、基板1にプリフォーマットされた案内溝5a上に情報を追記する場合を例に取って説明する。

【0058】〈記録再生原理の第1例〉上記のように強度変調されたレーザビーム6を上記案内溝5a上に走査すると、高レベルのレーザビームが照射された部分では、その光エネルギーが上記記録層3によって熱エネルギーに変換され、その熱によって図12に示すように上記案内溝5aが熱変形されて扁平な形になる。また、これと共に、その変形部8に接した上記記録層3の一部(ハッチング部)に原子配列の変化7、例えば結晶粒径や結晶系の変化、非晶質状態と結晶状態の変化、拡散などを生じ、該部に再生用レーザ光を照射したときの反射率が増加する。一方、低レベルのレーザビームが照射された部分では、高い熱が発生しないので、案内溝5aの形状や記録層3の状態が原状のまま保存され、反射率が増加しない。

【0059】図11(d)に、光情報記録媒体21に記録された高反射率部31と低反射率部32の配列を示す。ここで、高反射率部31が記録ピッチに対応する。上記したように、本装置は、信号源26から読み出される信号強度に対応する記録信号の高レベルの信号に対応して高レベルのレーザビームを照射し、記録信号の低レベルの信号に対応して低レベルのレーザビームを照射したので、該記録信号の低レベルの開始位置および終了位置、すなわち低反射率部32の前端と後端とに1の情報が、その他の部分に0の情報が割り当てられる。これにより、所望の情報が、反射率の変化として光情報記録媒

体21に記録される。

【0060】このようにして情報が追記された情報記録媒体21をCDプレーヤまたはVDプレーヤにかけると、図11(e)に示すように、通常のCDまたはVDと同様に、信号部が低レベルの反射信号として読み出され、情報の再生が行われる。ここで、信号源26としてCDプレーヤを用い、信号源の媒体としてCD-ROMを用いた場合、CD-ROMのピット列は、図11(f)に示すようになる。33が記録ビットである。かのように、本例においては、ピット列が信号源の媒体と反転した形で形成される。なお、図12においては、熱変形層を有しない場合について図示されているが、熱変形層を有する場合には基板1に代えてこの熱変形層が変形し、上記と同様の原理で情報の記録が行なわれる。

【0061】〈記録再生原理の第2例〉記録層3が多層に形成された光情報記録媒体にあっては、図13に示すように、高レベルのレーザビーム6が照射された部分の案内溝5aが熱変形されて扁平な形に変形すると共に、その変形部8に接した上記記録層3の一部(ハッチング部)に溶融混合現象7を生じ、該部に再生用レーザ光を照射したときの反射率が増加する。一方、低レベルのレーザビームが照射された部分では、高い熱が発生しないので、案内溝5aの形状や記録層3の状態が原状のまま保存され、反射率が増加しない。これによって、光情報記録媒体21に記録信号に対応する高反射率部と低反射率部とが形成され、情報の記録が行なわれる。信号すなわち高反射率部と低反射率部の配列、およびCDプレーヤまたはVDプレーヤにおける再生原理については、第1例と同じであるので説明を省略する。なお、図13においては、熱変形層を有しない場合について図示されているが、熱変形層を有する場合には基板1に代えてこの熱変形層が変形し、上記と同様の原理で情報の記録が行なわれる。

【0062】〈記録再生原理の第3例〉第3例は、記録層3に原子配列の変化や溶融混合現象を生じることなく情報の記録が行なわれる場合の例である。記録層3に原子配列の変化や溶融混合現象を生じるか否かは、記録層3の組成や膜構造などによって決まる。この場合には、図14に示すように、高レベルのレーザビームが照射された部分の案内溝5aが熱変形されて扁平な形に変形すると共に、その変形部に接した上記記録層3の一部が案内溝5aの変形とともに変形し、該部に再生用レーザ光を照射したときの反射率が増加する。一方、低レベルのレーザビームが照射された部分では、高い熱が発生しないので、案内溝5aの形状や記録層3の状態が原状のまま保存され、反射率が増加しない。これによって、光情報記録媒体21に記録信号に対応する高反射率部と低反射率部とが形成され、情報の記録が行なわれる。信号すなわち高反射率部と低反射率部の配列、およびCDプレーヤまたはVDプレーヤにおける再生原理について

は、第1例と同じであるので説明を省略する。

【0063】なお、変形後の案内溝5aの形状は、必ずしも図14に示すような形状となる必要はなく、回折光を減少させるか、干渉効果を低減させるような形状となればよい。例えば、図15に示すように、案内溝5aの底面が波形になってもよい。また、記録層3の基板1と接しない側は、変形してもよいし、変形しなくてもよい。さらに、図14においては、熱変形層を有しない場合について図示されているが、熱変形層を有する場合には基板1に代えてこの熱変形層が変形し、上記と同様の原理で情報の記録が行なわれる。

【0064】〈記録再生原理の第4例〉第4例は、基板もしくは熱変形層中、基板もしくは熱変形層と記録層との間、記録層中のうちの少なくとも1カ所に空洞が形成されて、情報の記録が行なわれる場合の例である。上記部分に空洞を生じるか否かは、記録層3の組成や膜構造、基板1の熱分解温度などによって決まる。

【0065】図11(a), (b), (c)のようにして強度変調されたレーザビームを上記案内溝5a上に走査すると、高レベルのレーザビームが照射された部分では、その光エネルギーが上記記録層3によって熱エネルギーに変換され、その熱によって基板1が熱分解する。このとき発生したガスによって、図16に示すような空洞Aが生じ、案内溝5aが変形すると共に、それに接した上記記録層3の一部も変形し、この変形部に再生用レーザ光を照射したときの反射率が増加する。一方、低レベルのレーザビームが照射された部分では、高い熱が発生しないので、案内溝5aの形状や記録層3の状態が原状のまま保存され、反射率が増加しない。これによって、光情報記録媒体21に記録信号に対応する高反射率部と低反射率部とが形成され、情報の記録が行なわれる。

【0066】なお、変形後の案内溝5の形状は、必ずしも図16に示すような形状となる必要はなく、回折光を減少させるか、干渉効果によって反射率が増加するような空洞Aが形成されればよい。例えば、図17に示すように、基板1と記録層3の間に空洞Aが形成されてもよいし、記録層3中に空洞Aが形成されてもよい。もちろん、基板1中、基板1と記録層3の間または記録層3中のうちの2カ所以上に空洞Aが形成されてもよい、また、記録層3の基板1と接しない側は、記録層3が比較的薄い場合には変形した方が反射率が大きくなるが、記録層3が比較的厚い場合には変形してもよいし、また変形しなくてもよい。

【0067】また、図18(a), (b)に示すように、基板1の表面、記録層3の基板1側の表面、記録層3の基板1と反対側の表面のうち、変形しない部分があつてもよい。さらに、空洞Aは必ずしも1つである必要はなく、図18(c)に示すように、2つ以上の空洞からなってもよい。

【0068】空洞Aは、基板または熱変形層、記録層の温度が上がり、これらに含まれる物質またはその分解物がガスになることによって形成される。基板1がプラスチックからなるときは、離型剤や熱安定剤などの場合もある。ガスの種類は、炭化水素、水素、酸素、窒素、H<sub>2</sub>O、Ar、CO、CO<sub>2</sub>などである。基板または熱変形層中、基板または熱変形層と記録層との間に空洞が形成される場合、これらの熱分解温度が低いと、光エネルギーが小さくてもガスが発生しやすいので空洞が形成されやすく、記録感度が良好となる。基板または熱変形層が低分子量成分を多く含む場合も、上記と同様の効果がある。しかし、低分子量成分の含有率が多くなると、記録層が腐食されやすくなる。基板または熱変形層と記録層との間、あるいは記録層中に空洞が形成される場合、記録層中に窒素、酸素、Arなどの元素を含めば、これらがガス状となり空洞が形成されやすいが、多く含みすぎるとこれらの元素が記録層から抜け出し、記録感度の経時変化を引き起こしやすくなるので好ましくない。

【0069】一般に、光情報記録媒体に、レーザ光などの光エネルギーを案内溝上に照射すると、光の回折や干渉によって反射率（ディテクタへの戻り量）が低下するが（図19）、案内溝に所定の大きさの光エネルギーを照射すると、基板または熱変形層中、基板または熱変形層と記録層との間、記録層中のうちの少なくとも1カ所に空洞Aが形成されて多重干渉効果が生じ、反射率が向上する効果がある〔図20(a), (b), (c)〕。したがって、ミラー部の反射率が70%以下の媒体においても高い反射率を得ることができる。例えば、反射率55%の媒体の基板1と記録層3の間に空洞Aが形成された場合の反射率の空洞の厚さ依存性を図21に示す。図に示すとおり、空洞Aの厚さが約100nm～250nmのとき、反射率が70%以上となる。このように、空洞Aの形成を伴う変形部の反射率を70%以上とすることが可能である。しかも、案内溝の断面形状、深さ、幅を適当に選定することによって、11T信号記録時の信号変調度を60%以上に、3T信号記録時の信号変調度を30%～70%にすることができる。

【0070】以下に、本発明の他の実施例を列挙する。  
(1) 上例では、案内溝5a上に情報を記録する場合を例に取って説明したが、相隣接する案内溝の間のミラー部に沿って強度変調された光エネルギーを走査し、ミラー部に熱的変形を生じることによって情報を記録することもできる。

【0071】(2) 上例では、低レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率が変化しないように光エネルギーの強度を調整したが、必要な信号変調度が得られる場合には、低レベルの光エネルギーが走査された部分の反射率がある程度変化するような値に光エネルギーの強度を調整することもできる。

【0072】(3) 上例では、案内溝5aの変形と記録

層の熱的変形の双方によって情報を記録するようにしたが、必要な信号変調度が得られる場合には、記録層の熱的変形のみで情報を記録することもできる。

【0073】(4) 上例においては、情報記録媒体21に情報を記録するためのエネルギー源としてレーザ光源を用いたが、電子線源など他の放射線エネルギー源を用いることもできる。

【0074】(5) 上例では、CDプレーヤもしくはVDプレーヤで再生可能な情報を情報記録媒体21に記録するため、低反射率部32の前端と後端とに1の情報を、その他の部分に0の情報を割り当てる、いわゆるピットエッジ記録方式にて情報の記録を行ったが、ピットポジション記録方式など他の記録方式で情報が記録された情報記録媒体を装着して情報の再生を行うタイプのプレーヤで再生可能な情報を情報記録媒体21に記録する場合には、記録信号発生回路27を適宜変更することによって、各プレーヤに合致した所望の記録方式で情報の記録を行うこともできる。

【0075】(6) 上例では、ディスク状記録媒体に好適な装置を例にとって説明したが、媒体駆動部22などを変更することによってカード状記録媒体に好適な装置とすることもできる。

【0076】(7) 上例では、記録専用の装置を例にとって説明したが、CDプレーヤやVDプレーヤに組み込んで、記録再生装置とすることもできる。

【0077】(8) 上例では、基板1のほぼ全域にわたって信号パターン5a, 5bを形成し、情報の追記ができるようにしたが、図22に示すように、基板1の記録領域をROM領域41と追記領域42とに分け、ROM領域41にはROM情報をCDフォーマットに適合したプリピットの形で記録し、追記領域42には上記の信号パターンを形成して情報の追記ができるようにすることもできる。

【0078】以下に、より具体的な実験例を示し、本発明の効果を明らかにする。

〈実験例1〉直径12cm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を、複数のターゲットを持ち、膜厚の均一性および再現性の良いマグネットロンスパッタリング装置に入れ、基板上に記録層である厚さが約80nmのAu<sub>70</sub>Ge<sub>30</sub>の組成の薄膜を形成し、次いでこの薄膜上に紫外線硬化樹脂による保護層を100μmの厚さに形成した。

【0079】上記のように作成した光ディスクを用いて、下記の条件で情報の記録・再生を行った。まず、光ディスクの線速を1.2m/sとし、半導体レーザ（波長780nm）の光を記録が行わらないレベル（約1mW）に保った。この光を記録ヘッド中のレンズで集光して基板を通して記録層に照射し、反射光を検出することによって、トラッキング用の案内溝上に光スポットの中

心が一致するように記録ヘッドを駆動した。このように

してトラッキングを行いながら、さらに記録層上に焦点が来るよう自動焦点合わせを行い、レーザ光を照射してピットを形成した。統いて、記録時と同じようにトラッキングと自動焦点合わせを行いながら、記録が行われた低パワーの半導体レーザ光で反射光の強弱を検出し、情報を再生した。

【0080】本実験例では、再生光パワーを1mWとしたときに、ディスクのミラー部で約450mVの信号強度が得られた。これは市販のCDとほぼ同じレベルである。また、記録パワーを7mWとし、周波数196KHzの信号(11T信号)を記録したときに、約70%の信号変調度が得られた。

【0081】ディスクから上記の方法で記録を行ったトラックを含む小片を切り出し、これをテトラヒドロフランに浸してポリカーボネートを溶かし、記録層のみを取り出した。これを透過電子顕微鏡により観察した結果、未記録部分は結晶状態、記録部分は非晶質状態であった。また、記録済みのトラックを含む小片から記録層のみを除去して走査電子顕微鏡により観察した。その結果、記録部分の基板の変形を確認した。このように、記録層の原子配列変化および基板変形の両方を起すことによって記録を行い、大きな信号変調度を得ることは、本発明の特徴の1つである。

【0082】案内溝上に行ったのと同様の方法で相隣接する溝間に記録を行ったところ、良く似た特性が得られた。ただし、信号変調度は、溝上記録に比べて少し小さくなつた。

【0083】本実験例の媒体は、耐環境性にも優れており、気温80°C相対湿度90%の環境下に1000時間置いた後でも、反射率および透過率はほとんど変化しなかつた。

【0084】なお、Auの一部または全部を置換してAg、Cu、Alのうちの少なくとも1元素を添加しても、良く似た特性が得られた。また、Geの一部または全部を置換してSiおよびSnのうちの少なくとも1元素を添加しても、良く似た特性が得られた。

【0085】また、上記の光情報記録媒体において、基板側から見て記録層の背面側に反射層を設けると、再生出力信号が向上した。また、記録層と上記反射層との間に中間層を設けると、記録感度が向上した。中間層としては、CeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、PbO、SnO、SnO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TeO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、CdS、ZnS、CdSe、ZnSe、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、GeS、GeSe、GeSe<sub>2</sub>、SnS、SnS<sub>2</sub>、SnSe、SnSe<sub>2</sub>、PbS、PbSe、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、MgF<sub>2</sub>、CeF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>、TaN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN、BN、S

i、TiB<sub>2</sub>、B<sub>4</sub>C、SiC、B、Cのうちの一者に近い組成を持ったもの、およびこれらの混合物を用いたときに、特に効果があった。

【0086】さらに、基板として、ポリカーボネートの代りに、表面に直接案内溝などの信号パターンが形成されたポリオレフィン、エポキシ、アクリル樹脂を用いた場合にも、上記とほぼ同様の結果が得られた。

【0087】(実験例2) 直径12cm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を、膜厚の均一性および再現性の良いマグネットロンスパッタリング装置にセットし、基板上に記録層である厚さが約30nmのAu-Snの組成の薄膜を形成した。

【0088】上記のように作製した光ディスクを用いて、下記の条件で情報の記録・再生を行つた。まず、光ディスクの線速を1.2m/sとし、半導体レーザ(波長780nm)の光を記録が行わぬレベル(約1mW)に保つた。この光を記録ヘッド中のレンズで集光して基板を通して記録層に照射し、反射光を検出することによって、記録層上に焦点が来るよう自動焦点合わせを行つた。このようにして自動焦点合わせを行ひながら、さらにトラッキング用の案内溝上に光スポットの中心が一致するようにヘッドを駆動してトラッキングを行ない、レーザ光を照射して高反射率部を形成させた。統いて、記録時と同じように自動焦点合わせとトラッキングを行いながら、低パワーの半導体レーザ光で反射光の強弱を検出し、情報を再生した。

【0089】本実験例では、再生光パワーを1mWとしたときに、約120mVの信号強度が得られた。次に、記録パワーを7mWとし、周波数196KHzの信号(11T信号)を記録したところ、記録部の再生強度は約450mVとなった。これは市販のCDとほぼ同じレベルである。このディスクのミラー部の再生強度は約400mVであった。

【0090】また、720KHz(3T信号)を記録したところ、信号振幅は150mVとなった。このとき記録パルス幅を短くすると、再生信号波形はより対称的になり、信号振幅も向上した。

【0091】ディスクから3T信号を記録したトラックを含む小片を切り出し、これをテトラヒドロフランに浸してポリカーボネートを溶かし、記録層のみを取り出した。これを透過電子顕微鏡により観察した結果、未記録部分は粒径の小さな結晶状態で、記録部分は粒径の大きな結晶状態を示した。記録部分は、記録層が一旦溶解し、冷却過程で結晶化したため、結晶が放射状に成長したものであった。

【0092】大きさは、長さ、幅ともに約1.5μmであった。また、記録済みのトラックを含む小片を王水に浸して記録層のみを除去した。これを走査電子顕微鏡により観察した結果、記録部分の案内溝が扁平な形状に変形していることを確認した。大きさは、長さが約0.8

$\mu\text{m}$ 、幅が約 $0.7\mu\text{m}$ であった。王水に浸す時間を長くした資料を、同じく走査顕微鏡で観察すると、長さが約 $0.8\mu\text{m}$ 、幅が約 $0.7\mu\text{m}$ の孔が観察された。これは、記録の過程で基板中に形成された空洞である。このように、案内溝の変形のみならず、記録層の原子配列変化を起こせば、より大きな信号変調度を得ることができる。

【0093】上記の記録層において、Au含有量(原子%)を変化させたとき、記録部の再生出力信号レベル(mV)および記録パワー(mW)は、図23に示すように変化した。また、上記のディスクにおいて、分解温度( $^{\circ}\text{C}$ )の異なる基板を用いたとき、記録パワー(mW)は、図24に示すように変化した。さらに、上記の記録層において、AuとSnの含有率の比を一定に保つてTiを添加したとき、記録部の再生出力信号レベル(mV)およびノイズレベル(dBm)は、図25に示すように変化した。

【0094】本実験例で示した媒体は、耐環境性にも優れており、気温 $80^{\circ}\text{C}$ 相対湿度90%の環境下に100時間置いた後でも、反射率および透過率はほとんど変化しなかった。

【0095】なお、Auの一部または全部を置換してAg、Cu、Alのうちの少なくとも1元素を添加しても、良く似た特性が得られた。また、Snの一部または全部を置換してGeおよびSiのうちの少なくとも1元素を添加しても、良く似た特性が得られた。Snの一部または全部を置換してPb、Ga、In、Tl、Sb、Bi、Znのうちの少なくとも1元素を添加しても、良く似た特性が得られた。しかし、このときの反射率あるいは記録感度はやや低下した。

【0096】また、上記の光情報記録媒体において、記録層の上にロールコータによってホットメルト接着剤層を形成し、その後回転塗布法によって、紫外線硬化樹脂による保護膜を約 $100\mu\text{m}$ の厚さに形成したものは、記録感度はやや低下したが、よく似た特性が得られた。ホットメルト接着剤の代りに他の熱可塑性樹脂やパラフィンを用いても、ホットメルト接着剤を用いた場合と同様の特性が得られた。

【0097】また、上記の光情報記録媒体において、基板側から見て記録層の背面側に反射層を設けると、再生出力信号が向上した。また、記録層と上記反射層との間に中間層を設けると、記録感度が向上した。中間層としては、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TlO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{GeS}$ 、 $\text{GeSe}$ 、 $\text{GeSe}_2$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{SnSe}$ 、 $\text{SnSe}_2$ 、 $\text{Pb}$

S、 $\text{PbSe}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{SiC}$ 、B、Cのうちの一者に近い組成を持ったもの、およびこれらの混合物を用いたときにも、特に効果があった。

【0098】さらに、基板として、ポリカーボネートの代りに、表面に直接案内溝などの信号パターンが形成されたポリオレフィン、エポキシ、アクリル樹脂を用いた場合にも、上記とほぼ同様の結果が得られた。

#### 【0099】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によると、CDプレーヤやVDプレーヤで再生可能な信号を記録でき、かつ耐候性に優れた信頼性の高い光情報記録媒体を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【図2】第1実施例に係る光情報記録媒体の平面図である。

【図3】案内溝の形状を例示する断面図である。

【図4】案内溝の溝深さと溝幅と信号変調度との関係を示すグラフ図である。

【図5】第2実施例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【図6】第3実施例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【図7】第4実施例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【図8】第5実施例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【図9】第6実施例に係る光情報記録媒体の要部断面図である。

【図10】本発明に係る光情報記録装置の説明図である。

【図11】光情報記録媒体に対する信号の記録方式を示すタイミング図である。

【図12】記録時の案内溝及び記録層の形状の第1例を示す要部断面図である。

【図13】記録時の案内溝及び記録層の形状の第2例を示す要部断面図である。

【図14】記録時の案内溝及び記録層の形状の第3例を示す要部断面図である。

【図15】記録時の案内溝及び記録層の形状の第4例を示す要部断面図である。

【図16】記録時の案内溝及び記録層の形状の第5例を示す要部断面図である。

【図17】記録時の案内溝及び記録層の形状の第6例を示す要部断面図である。

【図18】空洞形成部の他の例を示す断面図である。

【図19】光情報記録媒体の情報再生方式を示す説明図

である。

【図 20】空洞の効果を示す説明図である。

【図 21】光情報記録媒体の反射率と空洞との関係を示すグラフ図である。

【図 22】光情報記録媒体の他の例を示す平面図である。

【図 23】Au-Sn合金系記録層におけるAu含有量と記録部の再生出力信号レベルおよび記録パワーとの関係を示す説明図である。

【図 24】Au-Sn合金系記録層を担持した基板の分解温度と記録パワーとの関係を示す説明図である。

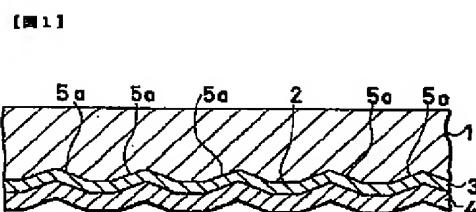
【図 25】Au-Sn合金系記録層におけるTi添加率\*

\*と記録部の再生出力信号レベルおよびノイズレベルとの関係を示す説明図である。

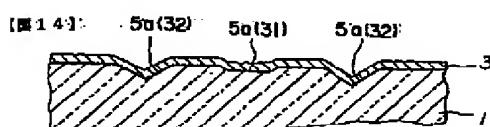
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 信号面
- 3 記録層
- 4 保護層
- 5a 案内溝
- 5b プリピット列
- 11 热变形層
- A 空洞

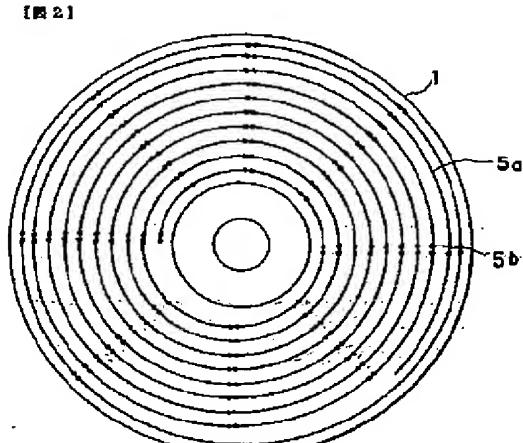
【図 1】



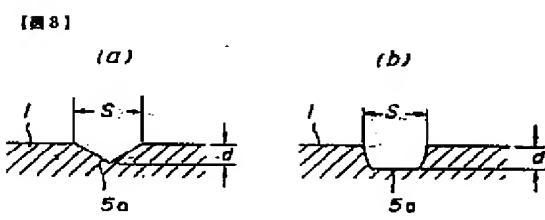
【図 1.4】



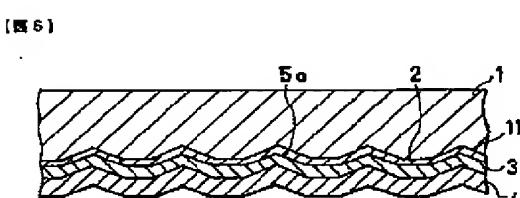
【図 2】



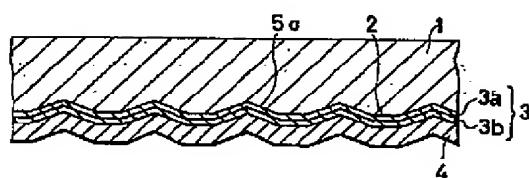
【図 3】



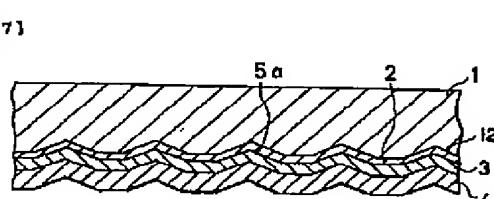
【図 6】



【図 5】

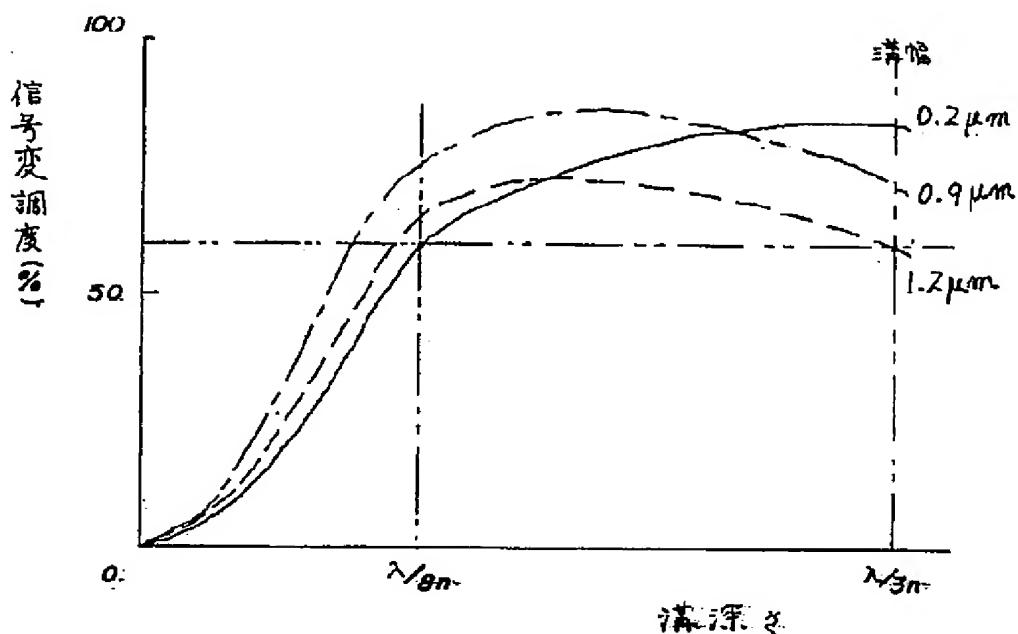


【図 7】

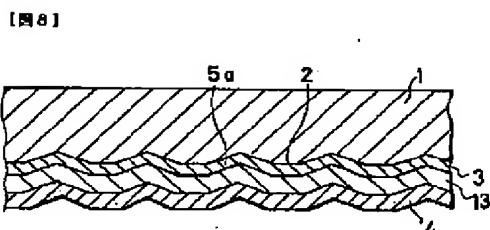


【図4】

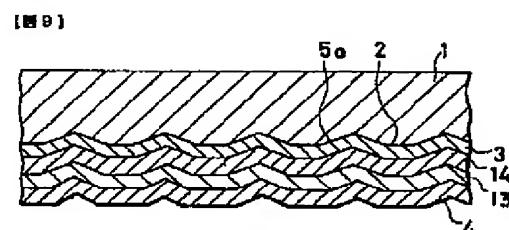
【図4】



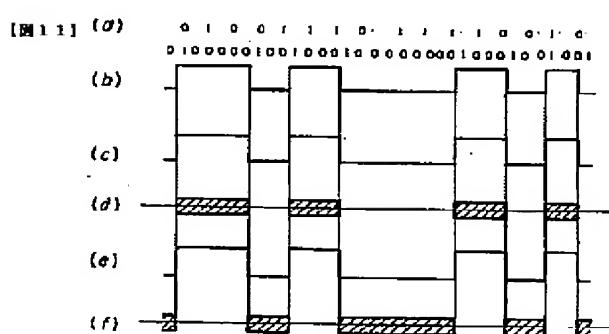
【図8】



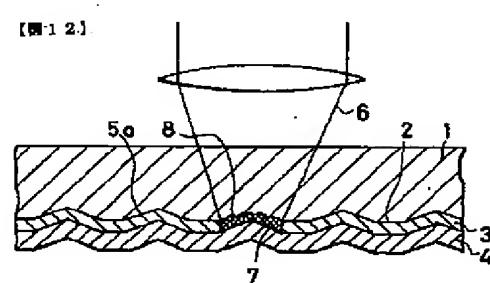
【図9】



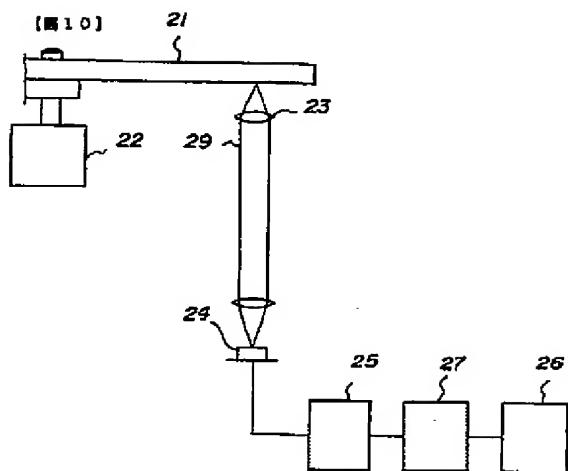
【図11】



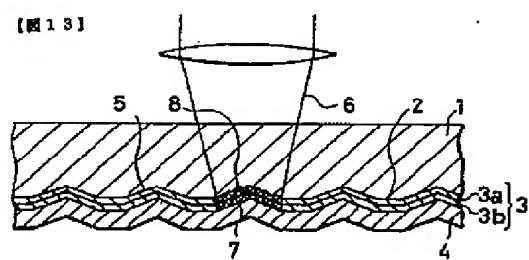
【図12】



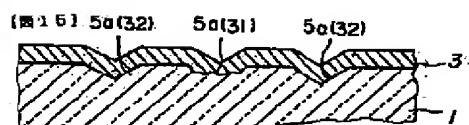
【図10】



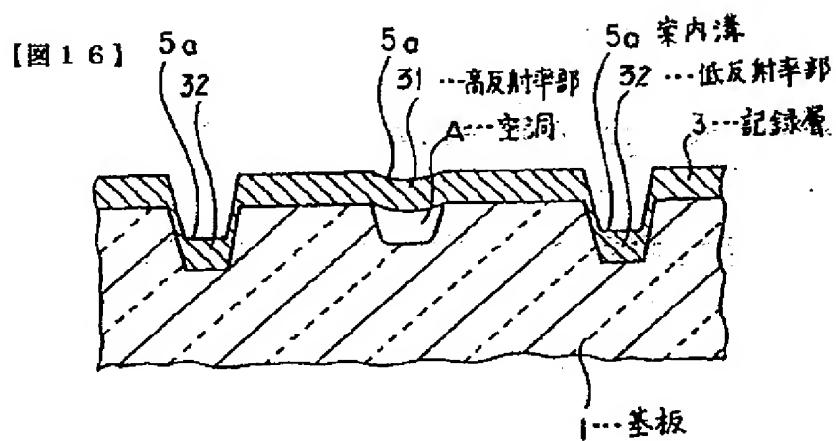
【図13】



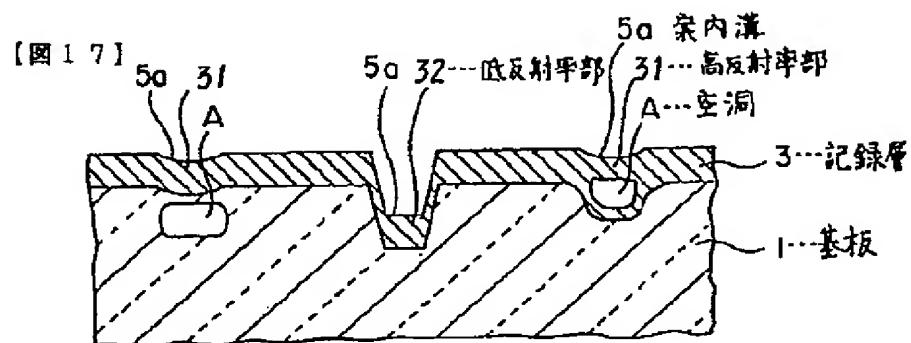
【図15】



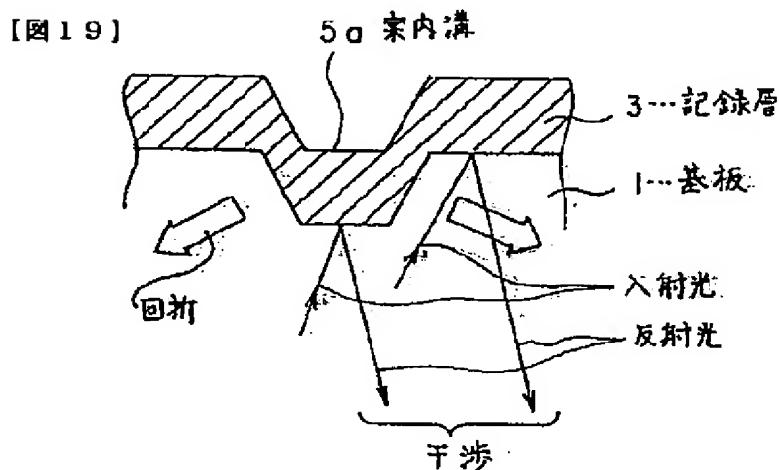
【図16】



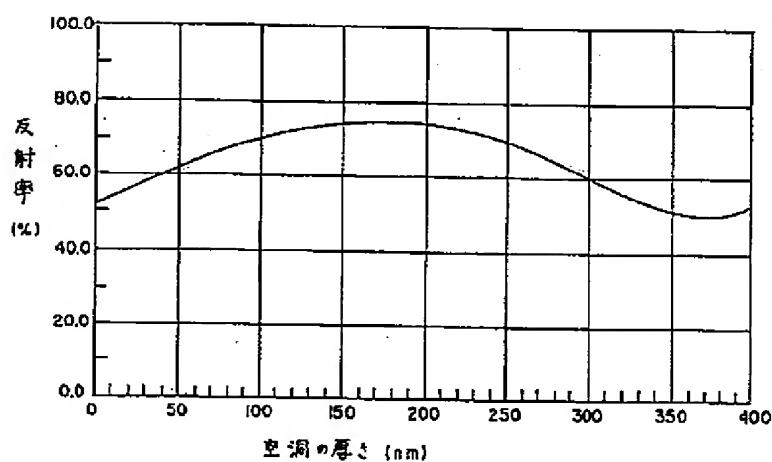
【図17】



【図19】

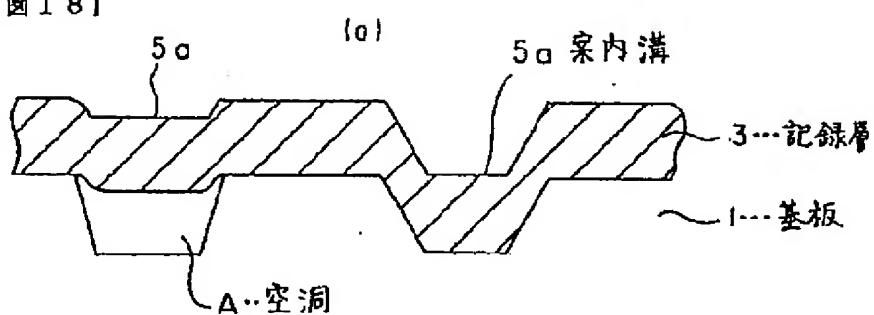


【図21】

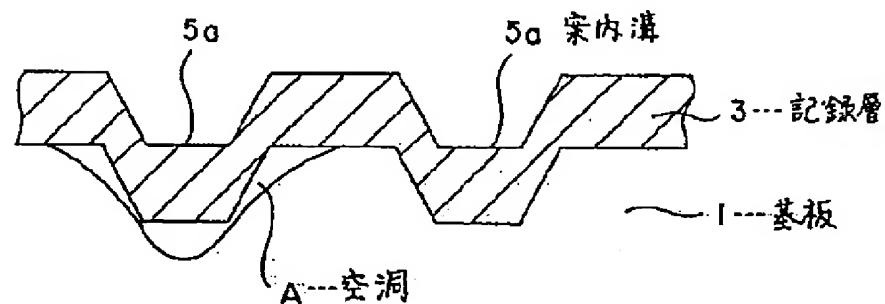


【図18】

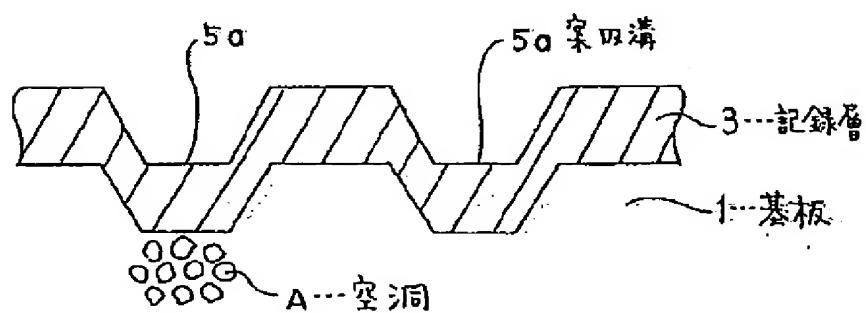
【図18】



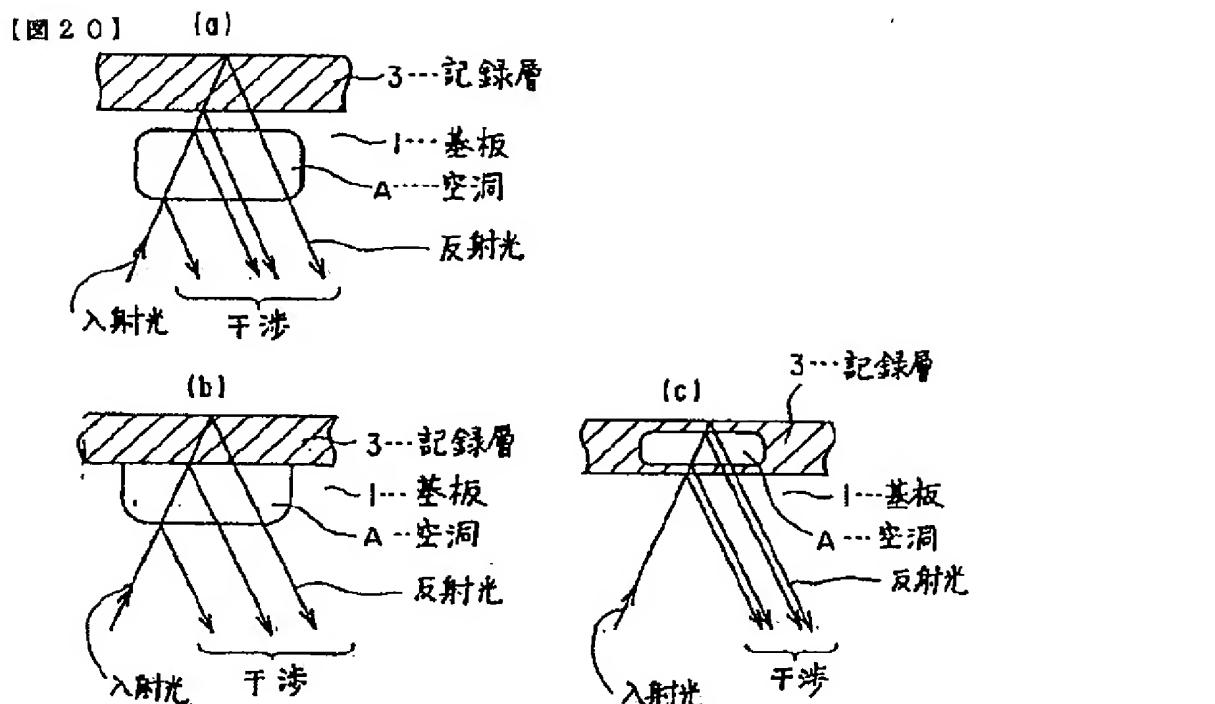
(b)



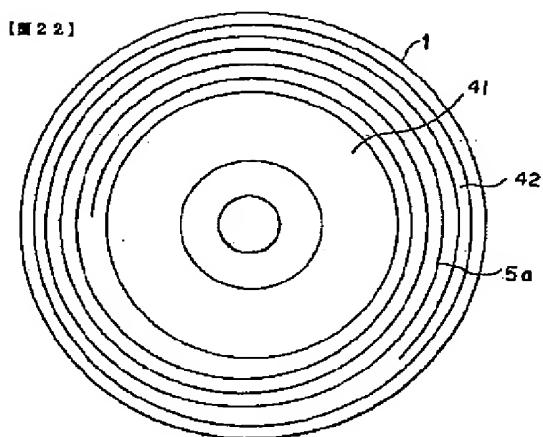
(c)



【図20】



【図22】



【図24】

基板の分解温度 (°C)	記録パワー (mW)
400	4.0
600	6.0
800	8.0
900	10.0

[図23]

[図23]

Au含有量 (原子%)	記録部の再生出力信号 レベル (mV)	記録パワー (mW)
5	380	2.0
10	400	2.5
20	410	3.0
30	420	3.5
88	470	4.0
90	480	6.0
95	490	8.0
97	500	10.0

[図25]

[図25]

Ti含有量 (原子%)	記録部の再生出力信号 レベル (mV)	ノイズレベル (mW)
0	450	-7.5
1	450	-7.7
15	420	-8.0
20	410	-8.0
30	400	-8.0
35	380	-8.0

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平2-298805  
 (32) 優先日 平2(1990)11月6日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平3-78792  
 (32) 優先日 平3(1991)4月11日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平3-113707  
 (32) 優先日 平3(1991)4月19日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願平3-188239  
 (32) 優先日 平3(1991)7月3日  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(72) 発明者 遊佐 敦  
大阪府茨木市丑寅一丁目 1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 亀崎 久光  
大阪府茨木市丑寅一丁目 1番88号 日立マ  
クセル株式会社内